

Rec'd PCT 11 MAR 2005

PCT/JP 03/10325

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月28日
Date of Application:

出願番号 特願2003-018302
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2003-018302]

出願人 住友チタニウム株式会社
Applicant(s):

REC'D 03 OCT 2003

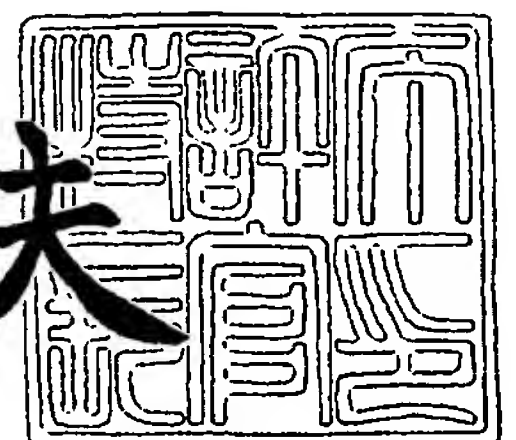
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 AP756D0208

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22B 34/12

【発明の名称】 直接電解法による金属チタン製造用酸化チタン多孔質
焼結体およびその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
 住友チタニウム株式会社内

 【氏名】 堀 雅彦

【特許出願人】

 【識別番号】 397064944

 【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社

 【代表者】 金澤 清次

【代理人】

 【識別番号】 100103481

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森 道雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100083585

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 穂上 照忠

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-265537

 【出願日】 平成14年 9月11日

 【整理番号】 AP731D0198

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038667

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 直接電解法による金属チタン製造用酸化チタン多孔質焼結体
およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気孔率が20～65%、比表面積が $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対し径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。

【請求項 2】

気孔率が20～65%、硬さが60HV以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。

【請求項 3】

硬さが60HV以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。

【請求項 4】

粒径が $0.2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を用い、 $9.8 \sim 78.5 \text{ MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形し、 $1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ で0.5～10時間の焼成をおこなうことを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

【請求項 5】

酸化チタン粉末に亜酸化チタン粉末を質量%で0.1～40%配合し混合後、所要形状に成形し、 $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ にて0.5～10時間焼成することを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

【請求項 6】

粒径が $0.2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を用い、亜酸化チタン粉末を質量%で0.1～40%配合し混合後、 $9.8 \sim 78.5 \text{ MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形し、 $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ にて0.5～10時間の焼成をおこなうことを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1、2 または 3 に記載の酸化チタン多孔質焼結体を用い、導電体に近接

して配置するか、または導電体の周囲に密着配置して陰極を構成させ、40質量%以上の塩化カルシウムを含有する800～1050℃の熔融塩電解液中に浸漬し、通電して還元することを特徴とする金属チタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、酸化物形態のチタン原材料を熔融塩中で電解還元して金属とする金属チタンの製造方法、原料電極用焼結体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属チタンは、耐食性、意匠性などにすぐれ、適度の弾性を有し、かつ同じ質量にて得られる強度、すなわち比強度が高い材料として航空機材料、屋根材、ゴルフのヘッド、熱交換器用材料、化学プラントなど広く使用されている。近年では、人体に対して毒性のない金属として医療関係の機器類への使用など、用途は拡大される一方である。しかしながら、金属チタンの製造は製錬に多工程を要し、金属として高価であるため、生産性の高い、より安価な工業的製造方法が望まれている。

【0003】

通常の金属チタンの製造方法は、原料である酸化チタン（主として TiO_2 ）を塩素化して四塩化チタンとし、これを蒸留精製した後、 Mg と反応させて還元しスポンジ状の金属 Ti とする。還元には Na を用いる方法もあり、 Mg を用いる方法はクロール法、 Na を用いる方法はハンター法と呼ばれている。この四塩化チタンの還元反応は発熱反応であり、急激に進行させるのは危険であることから、十分制御して反応させるために長時間を要し、しかもバッチ方式なので生産性が大きく制限される。その上、還元により生じた $MgCl_2$ は、熔融塩電解法により Mg と Cl_2 に分離し再利用するが、金属チタン製錬にて使用する電力の約2/3がこの熔融塩電解で消費される。したがって、反応時間を短くし、かつ電力を有効利用することにより製造コストを低下し得る方法が求められている。

【0004】

最近、金属酸化物を塩化物溶融塩中で通電還元し金属とする直接電解法が提案され、チタンに適用できれば直接電解が可能になり、製造方法が大幅に合理化されるとして注目されている。これは特許文献1にて開示された方法で、たとえば酸素を含む金属チタンを陰極として溶融塩中で通電すると、電解質である溶融塩中の金属イオンが陰極のチタンの表面に析出するよりも、チタン中の酸素が電解質中に移動する反応の方が優先的に進行するという現象を利用する。

【0005】

この場合、金属チタンなどのような導体中に含まれる酸素ばかりでなく、チタン酸化物でも陰極に接しておれば、同様に酸素を除去でき、金属にすることができるとしている。金属チタンの製造には、 TiO_2 の粉末をスラリーにしスリップキャスト法にて様々な形状に成形し、焼成して40～50%の多孔質体として電解用素材に用いている。

【0006】

この溶融塩電解法は、導体であるチタン中に存在する酸素に対しては、効果的に除去できると推測される。しかしながら、酸化チタンを還元し金属チタンとするのは容易ではなく、様々な問題を解決する必要がある。

【0007】

【特許文献1】

特表2002-517613号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電解質を溶融塩とする電解により酸化チタンを還元して金属チタンとする方法において、チタンの生成効率を高くできる原料焼結体と、その焼結体の製造方法、およびその焼結体による効率のよい金属チタンの製造方法とを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、酸化チタン(TiO_2)を原料とし、 $CaCl_2$ や $MgCl_2$ などの溶融塩中で電気分解することにより直接金属チタンを得る方法について、種々

検討をおこなった。原料とする酸化チタンの焼結体は、粉末を用いて焼結する通常の方法で作製したが、とくに酸化チタンを導体陰極とするか、あるいは陰極に接触させ還元することを試みたところ、金属チタンを得ることができるものの T i の生成効率がきわめて悪く、このままでは到底工業生産には適用できないことがわかってきた。

【 0 0 1 0 】

電解法により、化合物などを還元し金属とする場合、金属の生成量はファラデーの法則に従い通電した電気量に比例する。ここでは、通電した電気量に対応したファラデーの法則に従う理想的な金属チタン生成量に対し、実際に電解をおこなって得られた金属チタンの比率を、チタンの生成効率と言うことにする。

【 0 0 1 1 】

酸化チタンは、熔融塩を電解質として用いる高温において、かなり良好な電気伝導度を有する。このため当初、上述の直接電解還元方法においては、陰極の酸化チタン、または導体の陰極に接した酸化チタンに電流が流れることにより、その中に含まれる酸素が、陰極表面においてイオン化して離脱し金属チタンが形成される、という機構にて還元がおこなわれると推測していた。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、このような機構であるとして生じている還元反応現象を解釈しようとしても、必ずしもその現象を十分に説明できず、さらにその機構に基づいて生成効率向上のための方法や条件を改良しても、その効果が現れないことが多かった。

【 0 0 1 3 】

たとえば、上述の酸素がイオン化して還元反応が進むとすれば、電流を増すほど金属チタンの生成量は増すはずである。ところが、電流を増しても、チタンの生成量はそれに比例しては増加せず、その上、酸化チタンは高温で電気伝導度が増す性質はあっても、金属と同様には電流が流れず、電流を十分大きくすることには限界がある。また、同じ電流量に対するチタンの生成量を見ると、電解開始直後は良好であるが、時間経過と共に大きく劣化してくる。

【 0 0 1 4 】

このような検討過程の中で、焼結が不完全で多孔質状態にある酸化チタンを原材料、あるいは原材料としての電極に用いたとき、チタンの生成効率が大きく向上する現象が見出された。さらに、この多孔質体には必ずしも電流が流れる必要はなく、陰極に用いた導体にできるだけ近い位置にあれば、確実に接していなくても金属チタンが生じていることもわかってきた。

【0015】

このことは、酸化チタンの還元反応には通電による酸素のイオン化もあるが、電解液に用いた CaCl_2 などが通電により電解され、生じた Ca が酸化チタンを還元し、その結果として金属チタンが生じることもあるのではないかと推測された。 Ca はきわめて活性な金属であり、通電によって生じても電解液中の酸素や乖離した塩素、あるいは雰囲気中の酸素や窒素などと反応し、他の化合物になって消滅してしまう。しかし、陰極そのものか、あるいは陰極のすぐ近くに酸化チタンがあれば、 Ca は消滅する前にこれを還元し、金属チタンを生じさせると推定される。

【0016】

検討をおこなった金属チタン生成の実験結果を、この電解で生じた Ca による還元反応も生じているという立場で考えると、合理的に説明できるものが多い。上述の原材料を多孔質焼結体にすれば、チタンの生成効率が大きく向上することも、多孔質焼結体により同じ質量に対する表面積すなわち比表面積が増加し、電解で生じて熔融塩中に分散しようとする Ca に接する面積が増すためと考えられる。

【0017】

電解により金属チタンを製造しようとするとき、通電した電気量によりファラデーの法則から推測される量にどれだけ近づくかという生成効率と、生成速度が重要である。電解の初期、同じ電位に対し大きな電流が得られ生成速度が大きくても、電解を継続していくと電流が流れなくなり、電解が進まなくなるものがある。また初期は生成速度が速いが、焼結した電極が崩壊し電解できなくなってしまう場合がある。

【0018】

多孔質焼結体の製造方法を種々変え、気孔率を大きくして比表面積を増加させることを検討したところ、二つの大きな問題のあることがわかってきた。一つは、単に気孔率を大きくするだけでは、生成効率や生成速度が大きくは増加しないこと、もう一つは、十分酸素量の低い金属チタンにするため電解を続けていくと、多孔質焼結体が崩壊してしまい、それ以上の還元がおこなえなくなるものがあることである。

【 0 0 1 9 】

気孔率は、焼結体の重量および体積の測定から求まる見かけの密度の、緻密な TiO_2 固体の理論密度 ($4.2g/cm^3$) に対する不足分として計算する。しかし気孔率の大小だけでは、多孔質焼結体が熔融塩電解に適しているかどうか判断できなかったのも、さらに熔融塩に接する表面の評価として、気体吸着法 (BET 法) による見かけの単位体積あたりの全表面積すなわち比表面積の測定と、水銀圧入による細孔分布の測定とを、合わせておこなってみた。BET 法では、多孔質焼結体の有する熔融塩と接することのできる表面積が測定でき、水銀圧入法では、熔融塩が入り込める細孔径の分布を知ることができると推測される。

【 0 0 2 0 】

いくつかの多孔質焼結体について比表面積および細孔分布を測定し、それらの値と、熔融塩中電解における金属 Ti の生成効率および生成速度とを対比してみた結果、これら測定値が特定範囲にあるとき、すぐれた効率および速度の得られることが明らかになった。この比表面積および細孔分布は、気孔率の大小とは必ずしも対応しない。

【 0 0 2 1 】

比表面積が大きければ、それだけ熔融塩や熔融塩中の Ca に接する面積が増加する。しかし、上限があるのは、大きくなりすぎると孔の径が小さくなって、生じた CaO が排出されなくなるためと思われる。

【 0 0 2 2 】

また、細孔分布の測定から、特定範囲の径の細孔がある値以上存在しておれば、電解進行中の生成効率低下を抑止でき生成速度を維持できることがわかった。このような現象が生じる理由は必ずしも明らかではないが、電解により生じた C

a が酸化チタンの還元に大きく影響しているとすれば、孔の径が小さすぎると還元生成物が反応表面からは容易に除去されず、反応が滞って生成効率が低下し、孔の径が大きすぎると、できたCaが滞留しないためこれも反応が進まない。したがって適度の大きさの孔がより多く存在することが、生成効率を低下させないために重要であると思われる。

【0023】

このような結果から、次に、比表面積および細孔分布とも最適範囲となる多孔質焼結体を得るための製造条件を検討した。粉末に水を加えスラリーとし、スリップキャストリングにより成形して焼成する方法は、気孔率を高くすることに関しては容易であるが、比表面積や細孔分布の制御が困難であり、その上、電解をおこなっていくと焼結体が崩壊することがあり好ましくない。これに対して、粉末の粒径を管理し、金型を用いてプレスにより加圧力を制御して成形し、焼成の温度および時間を管理すれば、必要とする比表面積や細孔分布を有する多孔質焼結体の得られることが確認された。

【0024】

以上のように、電解の原材料に用いる多孔質焼結体は、気孔率ばかりでなく比表面積や細孔分布を限定すれば、金属チタンの生成効率および生成速度の向上することがわかった。しかし、酸素量の十分低い金属チタンにするために電解を続けていくと、多孔質焼結体が崩壊してしまい、それ以上の還元ができなくなることがしばしば生じる。これは目標とする比表面積や細孔分布を有する多孔質焼結体は、焼成温度を低くする方が容易に得られ、そのために焼結不完全の状態になることが多く、これが崩壊の原因になっていると考えられた。

【0025】

崩壊を生じやすい焼結体と崩壊を起こさない焼結体とについて調べた結果、焼結後の硬さが60HV以上であれば、酸素が十分低下するまで電解を継続しても崩壊を生じないことが確認された。焼結後の硬さがこの値以上で目標とする気孔率になっておれば、比表面積や細孔分布とは関わりなく、電解還元中の多孔質焼結体の崩壊は抑止できる。

【0026】

多孔質状態の目標とする比表面積や細孔分布であって、しかも焼成後の硬さが高いためには、より低温で焼結を進ませる必要があると考えられた。このような焼結体の製造条件について、さらに検討をおこなった結果、 TiO 、 Ti_2O_3 あるいは Ti_3O_5 など亜酸化チタンを少量添加すればよいことが見出された。これは、亜酸化チタンを酸化チタン粉末の原料に添加することにより、加熱前の成型品の密度が高くななくても粒子間の接点における焼結が促進され、多孔質のままでも十分焼結した状態となったためと思われる。

【0027】

このようにして得た多孔質焼結体は、陰極となる電気良導体にできるだけ近接した状態で電解をおこなえば、必ずしも陰極導体に接触して電流が流れる必要はなく、還元反応が進行する。しかし電気良導体を芯にしてその周囲に多孔質焼結体が密着した状態の一体化した電極とし、これを陰極にして電解を実施すれば、チタン生成効率をより大きく向上させることができる。

【0028】

以上のような知見に基づき、さらに、それぞれの限界条件を確認して本発明を完成させた。本発明の要旨は次の通りである。

- (1) 気孔率が20～65%、比表面積が $0.1\sim5.0\text{m}^2/\text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対し径が $0.3\sim100\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。
- (2) 気孔率が20～65%、硬さが60HV以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。
- (3) 硬さが60HV以上であることを特徴とする上記(1)の直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。
- (4) 粒径が $0.2\sim2000\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を用い、 $9.8\sim78.5\text{MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形し、 $1100\sim1500^\circ\text{C}$ で0.5～10時間の焼成をおこなうことを特徴とする上記(1)、(2)または(3)の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。
- (5) 酸化チタン粉末に亜酸化チタン粉末を質量%で0.1～40%配合し混合後、所要形状に成形し、 $900\sim1400^\circ\text{C}$ にて0.5～10時間焼成することを特徴とする上記(1)、(2)または(3)の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

(6) 粒径が $0.2\sim 2000\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を用い、亜酸化チタン粉末を質量％で $0.1\sim 40\%$ 配合し混合後、 $9.8\sim 78.5\text{MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形し、 $900\sim 1400^{\circ}\text{C}$ にて $0.5\sim 10$ 時間の焼成をおこなうことを特徴とする上記(1)、(2)または(3)の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

(7) 上記(1)、(2)または(3)の酸化チタン多孔質焼結体を用い、導電体に近接して配置するか、または導電体の周囲に密着配置して陰極を構成させ、40質量％以上の塩化カルシウムを含有する $800\sim 1050^{\circ}\text{C}$ の熔融塩電解液中に浸漬し、通電して還元することを特徴とする金属チタンの製造方法。

【0 0 2 9】

【発明の実施の形態】

本発明の酸化チタンを焼結した多孔質体は、一例として図1に模式的に示すような熔融塩を電解液とする電解槽にて、陰極近傍に置くかまたは一体化した陰極として通電還元し、金属チタンとする直接電解法の原料に用いる。図1において、加熱でき熔融塩に対する耐食性を有する容器1の中に保持された熔融塩浴2中に、陽極3と陰極4とを浸漬し、電源5から直流を供給して電解をおこなう。

【0 0 3 0】

陰極の構造は、たとえば図2に模式的に示すように(A)金属製導体6の周辺に液状の熔融塩が流通できる網籠7を置き、この籠7の中に酸化チタン多孔質焼結体の小塊8を導体6に近接しておいた電極とするか、(B)金属製導体6を芯にして、その周囲に酸化チタン多孔質焼結体の素材料を密着させた電極とする。電極としての形状は棒状あるいは板状など何でもよい。

【0 0 3 1】

この還元されて金属チタンとなる電解原料の酸化チタン多孔質焼結体は、気孔率が $20\sim 65\%$ 、比表面積が $0.1\sim 5.0\text{m}^2/\text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対する径が $0.3\sim 100\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることとする。

【0 0 3 2】

気孔率を20%以上とするのは、20%を下回る場合、Tiの生成効率が大きく低下するため、各気孔が空間的に孤立して外部に対し閉塞されたものが多くなり、熔融した電解液との接触面積が相対的に低下することによると思われる。一方

、気孔率が65%を超えると還元途中で素材料の形状が崩壊し始め、十分な還元ができなくなるばかりでなく、金属チタンの回収が困難になる。気孔率を大きくするためには、プレス加圧して焼結用の素材を作るときバインダーなどを多く添加する必要があり、焼成の際にこのようなバインダー等を加熱排除しなければならず、生産性を悪くするので、望ましくは20%以上40%未満とするのがよい。

【 0 0 3 3 】

比表面積を $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ とするのは、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を下回っても $5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を超えても生成効率は低下し、生成速度も低くなるからである。この比表面積の測定は、アルゴンまたは窒素など不活性ガスの、BET吸着等温式に基づく単分子層吸着量から求めるBET法と呼ばれる方法による。このように比表面積に最適範囲があるのは、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を下回る場合、熔融塩と接する面積が小さいため還元反応が進まず、 $5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を超えると多孔質の孔径が小さくなり、熔融塩の流通が悪くなって反応生成物の排除が速やかにおこなわれず、これもまた還元反応を阻害する結果になるためと思われる。

【 0 0 3 4 】

細孔分布は水銀圧入法により求める。水銀圧入法では細孔の径とその径の細孔の容積が測定でき、細孔分布曲線の積分から全細孔容積が求まるが、全細孔容積のうちの、径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることとする。これは径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満、または $100 \mu\text{m}$ を超える細孔については、それらの容積率の多少は生成効率にほとんど影響しないが、 $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔は、容積率が10%を下回ると生成効率の低下が著しいからである。生成効率維持のためには、この $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔は容積率として少なくとも10%以上必要とするが、多ければ多いほど生成効率が改善されるので、100%に近づくことが望ましい。

【 0 0 3 5 】

多孔質焼結体の硬さはビッカース硬さ(HV))にて60以上あることが好ましい。これは、60HVを下回る場合、焼結が不十分で、電解還元中に素材料の形状が崩壊するおそれがあるからである。電解還元用の酸化チタン多孔質焼結体は、気孔率を20~65%と高くするため、焼結が不十分になりがちであるが、硬さが60HV以

上となるように焼成しておけば、電解中の形状崩壊はほとんど生じなくなる。この場合、気孔率が上記範囲であれば、硬さの上限はとくには規制しない。

【0036】

この硬さを60HV以上とすることによる形状崩壊の抑止は、比表面積の多少や、細孔分布の如何に関わらず効果がある。しかし、気孔率を20～65%とし、比表面積を $0.1\sim5.0\text{m}^2/\text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積のうち径が $0.3\sim100\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上である酸化チタン多孔質焼結体において、硬さを60HV以上にすれば、電解中の形状崩壊を抑止でき、電解還元用としてきわめてすぐれた素材になる。

【0037】

多孔質焼結体の原料には、ルチルやアナターゼなどの酸化チタン粉末を用いる。これら原料に含まれる不純物は、電解還元中に排除されるものもあるが、そのまま金属チタンに取り込まれることも多いので、できるだけ不純物の少ないものを用いるのが好ましい。

【0038】

原料の粉末の平均粒径は $0.2\sim2000\mu\text{m}$ の範囲とする。この範囲より粒径が小さいものや大きいものが多く含まれると、混合した粉体を加圧成形したとき、成形後の形状維持が困難になることがあり、また、焼成後の焼結体の強度が不足して電解中に崩壊を起こしやすくなったり、目的とする気孔率のものが得られなくなったりするからである。

【0039】

原料の粉末には、とくに気孔率を大きくしたい場合や加圧成形後の形状維持が困難な場合は、バインダー等を添加し混練すればよいが、添加しなくてもよい。これら原料は金型を用い、 $9.8\sim78.5\text{MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形する。加圧力が 9.8MPa 未満では、型から取りだした後の形状維持が困難になるおそれがあり、 78.5MPa を超える加圧は、焼成後に目標とする範囲の、比表面積あるいは細孔径分布が得られなくなることがある。

【0040】

多孔質焼結体の形状は、とくに限定するものではない。たとえば図2に示した

(A) のような籠 7 を使って小塊状の多孔質焼結体 8 を保持する構造の電極とする場合、小さすぎると籠の目からこぼれ落ちたりして取り扱いが困難であり、大きすぎると還元に長時間要し生成率が低下するので、その最大径が2~30mm程度の塊状とするのがよい。この小塊の形状は球状、円柱状、直方体状等、とくには限定しない。

【 0 0 4 1 】

小塊状多孔質焼結体を製造する場合、焼結前の成形体の形状は、上述の塊状であってもよいが、より大きな板、棒、円柱、直方体などの塊状として焼成をおこない、焼結後、上述の大きさの小塊に破碎してもよい。

【 0 0 4 2 】

また、図 2 (B) のように金属製導体を芯にしてその周囲に素材料を密着させる電極とする場合、金属導体の形状あるいは電極の形状は、棒や板などとくに限定するものではないが、導体から直接熔融塩電解液に接する多孔質素材料表面までの距離は、30mm以下とするのが望ましい。これは電気伝導度がよいとはいえ30mmを超えると、電流密度を大きくすることが困難になるからである。

【 0 0 4 3 】

このような一体化した構造の電極を用いる場合、金属製導体と共に素材料の原料粉末混練体を電極形状に成形し、同時焼成をおこなって一体化するか、あるいは金属製導体と多孔質焼結体とを機械的に密着させ構成させる。芯にする導体の金属は、ステンレス鋼や鉄などを用いてもよいが、不純物混入の点から金属チタンを用いるとよい。

【 0 0 4 4 】

上記のように、電解用の素材となる電極は、図 2 (A) および (B) のいずれでもよいが、実際の製造においては電解時の電極の取り扱いなどの作業性がよいこと、生成効率が高いこと等から、(B) の導体を芯にした一体型の方が望ましい。

【 0 0 4 5 】

原料の粉末を加圧成形後、要すれば十分に乾燥し、1100~1500℃にて0.5~10時間の焼成をおこなう。焼成温度が1100℃未満または焼成時間が0.5時間未満の

場合は焼結が不十分で、多孔質焼結体は十分な硬さが得られない。焼成温度が1500℃を超えたり、加熱時間が10時間超えるようになると、気孔率が20%未満となるおそれがあり、比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{cm}^3$ を下回り、全細孔容積に対する径が $0.3\sim 100\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%を下回ってしまう。

【0046】

多孔質焼結体を製造する方法において、原料粉末に TiO 、 Ti_2O_3 あるいは Ti_3O_5 など亜酸化チタン粉末を質量%で0.1~40%配合し混合後、加圧成形し焼成をおこなえば、焼成温度範囲を900~1400℃と低くしても十分に焼結が進行し、焼成後の硬さを60HV以上にすることができる。亜酸化チタンは酸化チタン TiO_2 に対し酸素の不足した酸化チタンで、いずれの組成のものであってもよく、単独で添加しても混合して添加してもよい。

【0047】

亜酸化チタンの粉末の粒径も酸化チタンの粉末と同様、平均粒径を $0.2\sim 2000\mu\text{m}$ の範囲として0.1~40%配合し混合後、前述のように9.8~78.5MPaの範囲で加圧して所要形状に成形すれば、900~1400℃にて0.5~10時間の焼成をおこなうことにより、気孔率が20~65%、比表面積が $0.1\sim 5.0\text{m}^2/\text{cm}^3$ 、全細孔容積のうち径が $0.3\sim 100\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上で、かつ硬さが60HV以上である酸化チタン多孔質焼結体を、容易に得ることができる。

【0048】

以上のようにして作製した酸化チタン多孔質焼結体は、小塊の場合、図2(A)に示したように導体6を囲む籠7に充填して電極とする。導体6はチタン、ステンレス鋼、鉄等、良電導体であれば何でもよく、籠7はとくには電導性は要しないので、ステンレス鋼製や耐食性のすぐれたセラミックス製などを用いればよい。多孔質焼結体と電導体の距離は離れると還元反応が起きにくくなるので、籠7内面は導体6の表面から50mm以内とするのが好ましい。導体を芯にして一体化成形した図2(B)に示したような電極形状の多孔質焼結体であれば、そのまま電解に適用できる。

【0049】

以上のようにして酸化チタン多孔質焼結体から構成させた陰極により、電解還

元して金属チタンとする製造方法は、図1に例示した構造の電解槽を用いるとすれば、次のようになる。

【0050】

まず、電解液2に用いる溶融塩は、電解還元工程を容易に推進させるため、

- ①還元終了後、塩またはその金属イオンの酸化物が付着あるいは多孔質体内に入り込んでいても、水または弱酸で容易に洗い流せること
 - ②電解液そのものが電気分解されることによって生じる金属が、酸化チタンを還元できるものであること
 - ③上記②で生じた金属の融点以上かつTiの融点以下で溶融状態になること
- という条件を満足しているものであれば、とくには限定しない。

【0051】

これらの条件を満たす溶融塩としては、CaCl₂単独でもよく、またはCaCl₂を主成分すなわち40質量%以上とし、他にMgCl₂、BaCl₂、NaCl、CaF、MgFなどを、融点の低下や粘性等の調整を目的に含有させたものを用いてもよい。CaCl₂が40質量%を下回ると還元後に多孔質焼結体に付着した溶融塩や酸化物が排除され難くなるおそれがある。

【0052】

陽極3としては、導電体であればとくには限定しないが、黒鉛、ステンレス鋼、鉄などを用いればよい。電解中の溶融塩の温度は800～1050℃が好ましい。800℃を下回る場合、溶融塩の流動性が悪くなったりして、電解の進行を妨げる。電解で生じると推測されるCaの融点が843℃なので、温度の低すぎはCaの関わる還元反応の進行を遅くするので好ましくない。また1050℃を超える温度になると、加熱エネルギーを無駄に消費することになるばかりでなく溶融塩の蒸発が甚だしくなり、さらに還元されたチタンの酸化が進むことがあるので避けるべきである。なお、生じたCaの無駄な消耗を避けるため、電解中の容器内の雰囲気は不活性ガスとするのが好ましい。

【0053】

【実施例】

〔実施例1〕

TiO₂が95%以上である酸化チタン粉末を原料に用い、金型にて直径25mm、高さ10mmの円板を加圧力を変えて成形し、成形後の円板を大気中またはアルゴン雰囲気中にて温度および時間を変えて焼成した。得られた多孔質焼結体について、気孔率、比表面積、細孔径分布、硬さ等を測定した。

【0054】

気孔率は焼結体の重量と寸法から見かけ密度を求め、TiO₂の理論密度との差を理論密度で除した比率とし、比表面積は吸着用ガスに窒素を用いてBET法により求め、細孔径分布は水銀圧入法による測定装置（島津製作所製マイクロメリテックスオートポア9200）を用いて測定した。これら多孔質焼結体の製造条件および測定結果を表1にまとめて示す。

【0055】

これらの円板と同一条件にて、幅10mm、長さ20mm、高さ10mmの直方体を金型を用いて加圧成形し、その際、長さ方向の正方形断面の中心位置に、直径2mm、長さ30mmのチタン棒を深さ15mmまで挿入して通電用の導体とし、一体化焼成をおこない多孔質焼結体電極とした。

【0056】

作製した電極にて、CaCl₂またはCaCl₂に10質量%のNaClを添加した熔融塩を用い、陽極に黒鉛を使用、浴温を900℃とし、電解電位を3.0Vとして10時間の電解をおこなった。電解後、電極形状を観察し、電極に生じた金属Ti量を分析して、用いた電流と時間からファラデーの法則によりTiO₂がTiになるとして計算したTi量に対する、実測Ti量の比を生成効率として求めた。また、電極の単位表面積と時間当たりのTi生成の平均速度も求めてみた。これらの結果を合わせて表2に示す。

【0057】

【表1】

表 1

| 焼結体 No. | 二酸化チ タン原料 平均粒径 (μm) | 成形 加圧力 (MPa) | 焼 成 | | | 気孔 率 (%) | 比 表面積 (m^2 / cm^3) | 細孔容積率 (%) | | | 硬さ (HV) | 備 考 |
|------------|---|--------------------|-------|------------------------------|-----------|----------------|---|-------------------------|---------------------------------|------------------------|------------|------|
| | | | 雰囲気 | 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 時間 (h) | | | 0.3 μm 未満 | 0.3 \sim 100 μm | 100 μm 超 | | |
| 1 | 0.3 | * 4.9 | 大気中 | * 850 | 0.5 | * 70 | * 6.00 | 85.0 | 14.4 | 0.6 | 50 | 比較例 |
| 2 | 0.3 | 9.8 | 大気中 | 900 | 0.5 | 60 | 4.50 | 92.2 | * 7.7 | 0.1 | 55 | " |
| 3 | 0.6 | * 98 | 大気中 | 1200 | 2.0 | * 10 | 0.37 | 39.4 | 56.2 | 4.4 | 400 | " |
| 4 | 1500 | *118 | 大気中 | 1200 | 5.0 | 20 | * 0.08 | 1.5 | 12.0 | 86.5 | 200 | " |
| 5 | 750 | *118 | 大気中 | 1200 | 5.0 | 20 | 0.11 | 2.1 | * 9.2 | 88.7 | 180 | " |
| 6 | 0.3 | 9.8 | 大気中 | 1000 | 2.0 | 64 | 5.00 | 80.0 | 19.4 | 0.6 | 70 | 本発明例 |
| 7 | 0.3 | 49 | 大気中 | 1200 | 4.0 | 43 | 2.20 | 0.6 | 98.9 | 0.5 | 120 | " |
| 8 | 0.5 | 29 | 大気中 | 1300 | 10.0 | 27 | 1.38 | 87.5 | 11.1 | 1.4 | 220 | " |
| 9 | 0.5 | 78 | 大気中 | 1200 | 5.0 | 20 | 0.73 | 8.3 | 85.7 | 6.0 | 250 | " |
| 10 | 0.6 | 49 | 大気中 | 1200 | 2.0 | 30 | 1.10 | 8.1 | 87.5 | 4.4 | 210 | " |
| 11 | 75 | 18 | 大気中 | 1100 | 2.0 | 35 | 0.50 | 20.5 | 77.4 | 2.1 | 180 | " |
| 12 | 150 | 49 | 大気中 | 1200 | 4.0 | 35 | 0.30 | 0.2 | 95.7 | 4.1 | 180 | " |
| 13 | 150 | 18 | 大気中 | 1100 | 7.0 | 45 | 0.39 | 0.2 | 87.3 | 12.5 | 120 | " |
| 14 | 830 | 59 | A r 中 | 1300 | 4.0 | 28 | 0.22 | 0.2 | 43.1 | 56.7 | 220 | " |
| 15 | 1500 | 78 | A r 中 | 1400 | 4.0 | 25 | 0.10 | 1.2 | 11.1 | 87.7 | 280 | " |
| 16 | 1500 | 18 | A r 中 | 1400 | 2.0 | 28 | 0.15 | 1.1 | 19.0 | 79.9 | 180 | " |

* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。

【0058】

【表 2】

表 2

| 試験番号 | 焼結体 No. | 熔融塩浴 組成(質量%) | | 電解条件 | | チタン生成 | | ※電極 状況 | 備考 |
|------|------------|-------------------|------|------------|------------------------------|-------------|----------------------------------|-----------|------|
| | | | | | | | | | |
| | | CaCl ₂ | NaCl | 浴温 (°C) | 電流密度 (A/cm ²) | 生成効率 (%) | 平均速度 (kg/[h m ²]) | | |
| A01 | * 1 | 100 | 0 | 900 | 2.5 | 66 | — | × | 比較例 |
| A02 | * 2 | 100 | 0 | 900 | 2.5 | 5.5 | 0.74 | ○ | " |
| A03 | * 3 | 100 | 0 | 900 | 0 | — | — | ○ | " |
| A04 | * 4 | 60 | 40 | 900 | 0.3 | 45 | 0.73 | ○ | " |
| A05 | * 5 | 60 | 40 | 900 | 0.8 | 25 | 1.08 | ○ | " |
| A06 | 6 | 60 | 40 | 900 | 1.5 | 68 | 5.52 | ○ | 本発明例 |
| A07 | 7 | 100 | 0 | 900 | 1.5 | 75 | 6.09 | ○ | " |
| A08 | 8 | 100 | 0 | 900 | 2.0 | 60 | 6.49 | ○ | " |
| A09 | 9 | 100 | 0 | 900 | 2.0 | 78 | 8.44 | ○ | " |
| A10 | 10 | 60 | 40 | 900 | 2.2 | 68 | 8.09 | ○ | " |
| A11 | 11 | 80 | 20 | 900 | 1.5 | 65 | 5.27 | ○ | " |
| A12 | 12 | 80 | 20 | 900 | 1.8 | 88 | 8.57 | ○ | " |
| A13 | 13 | 80 | 20 | 900 | 1.2 | 80 | 5.19 | ○ | " |
| A14 | 14 | 80 | 20 | 900 | 0.8 | 75 | 3.25 | ○ | " |
| A15 | 15 | 80 | 20 | 900 | 0.8 | 78 | 3.38 | ○ | " |
| A16 | 16 | 60 | 40 | 900 | 1.0 | 65 | 3.52 | ○ | " |

* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。

※ 電極状況評価 ○: 原形状維持 ×: 崩壊発生

【0059】

表1および表2の結果から次のようなことがわかる。試験番号A01は、気孔率、比表面積がともに高すぎ、硬さも低く、電解中に電極崩壊を起こし電解を中止した。試験番号A02は、気孔率が高いが径の小さい細孔が多すぎ、生成効率がよくない。A03は気孔率が低すぎ、電解電流をほとんど流すことができなかった。A04は比表面積が小さすぎて電流密度を上げることができず、平均生成速度が小さかった。またA05は比表面積および好ましい細孔の容積率がいずれも小さく、電流密度および生成効率がいずれも低い。

【0060】

これらに対し、試験番号A06～A16の焼結体は、チタンの生成効率および平均生成速度がともにすぐれており、直接電解法による金属チタンの製造に適したものである。この生成効率や生成速度に対し、気孔率ばかりでなく比表面積および細孔分布が大きく影響しており、本発明にて規定する最適範囲でなければならないことが明らかである。これら多孔質焼結体の気孔率、比表面積および細孔径分布は、粉末成形の加圧力や焼成など、焼結体製造の際の条件に大きく依存しており、これらの諸条件を、本発明にて規定する範囲とすれば良好な結果が得られる。

【0061】

〔実施例2〕

TiO₂が95%以上である酸化チタン粉末を原料に用い、これにさらに亜酸化チタンとしてTiOを混ぜ、実施例1と同様、直径25mm、高さ10mmの円板を加圧成形し、焼成後得られた多孔質焼結体について、気孔率、比表面積、細孔径分布、硬さ等を測定した。また、実施例1と同様にして、これらの円板と同一条件で、幅10mm、長さ20mm、高さ10mmの直方体を金型を用いて加圧成形し、その際、中心位置に、直径2mm、長さ30mmのチタン棒を深さ15mmまで挿入して通電用の導体とし、一体化焼成をおこない多孔質焼結体電極とした。

【0062】

表3に多孔質焼結体の製造条件および測定結果を示すが、この結果から明らかのように、原料に亜酸化チタンを添加することにより、より低い焼成温度で、硬さが十分高く、本発明にて規定する気孔率、比表面積および細孔分布を有する多孔質焼結体を得られている。

【0063】

【表 3】

表 3

| 焼結体 No. | 二酸化チ タン原料 平均粒径 (μm) | 亜酸化チ タン添 加量 (質量%) | 成形 加圧力 (MPa) | 焼 成 | | | 気孔 率 (%) | 比 表面積 (m^2/cm^3) | 細孔容積率(%) | | | 硬さ (HV) | 備 考 |
|------------|---|----------------------------|--------------------|-------|------------------------------|------------|----------------|--|-------------------------|---------------------------------|------------------------|------------|------|
| | | | | 雰囲気 | 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 時間 (hr) | | | 0.3 μm 未満 | 0.3 \sim 100 μm | 100 μm 超 | | |
| 17 | 0.6 | * 0 | 15 | 大気中 | * 900 | 11 | * 69 | 2.2 | 7.5 | 92.0 | 0.5 | * 55 | 比較例 |
| 18 | 0.6 | 0.5 | 20 | 大気中 | 900 | 1 | 45 | 2.2 | 10.1 | 84.8 | 5.1 | 62 | 本発明例 |
| 19 | 0.6 | 1.0 | 70 | 大気中 | 1000 | 3 | 40 | 1.5 | 17.9 | 79.8 | 2.3 | 100 | " |
| 20 | 0.6 | 1.0 | 20 | 大気中 | 1100 | 4 | 25 | 0.5 | 22.3 | 75.6 | 2.1 | 150 | " |
| 21 | 0.6 | 0 | * 120 | 大気中 | 1200 | 6 | * 5 | * 0.0006 | — | * — | — | 320 | 比較例 |
| 22 | 0.3 | * 0 | 20 | 大気中 | * 900 | 4 | * 66 | 4.5 | 27.7 | 60.9 | 11.4 | * 59 | " |
| 23 | 0.3 | 0.5 | 20 | 大気中 | 900 | 1 | 55 | 4.0 | 22.4 | 70.1 | 7.5 | 80 | 本発明例 |
| 24 | 0.3 | 1.0 | 20 | 大気中 | 1000 | 3 | 50 | 3.8 | 18.2 | 74.8 | 7.0 | 120 | " |
| 25 | 0.3 | 1.0 | 20 | 大気中 | 1100 | 4 | 45 | 2.2 | 28.5 | 65.2 | 6.3 | 150 | " |
| 26 | 0.3 | 5.0 | 20 | A r 中 | 1400 | 5 | 35 | 2.0 | 49.9 | 50.0 | 0.1 | 130 | " |
| 27 | 200 | 0.5 | 50 | 大気中 | 900 | 1 | 42 | 0.9 | 0.1 | 35.5 | 64.6 | 75 | " |
| 28 | 200 | 1.0 | 70 | 大気中 | 1200 | 6 | 34 | 0.4 | 0.5 | 85.0 | 14.5 | 250 | " |

* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。

— は測定不能

【0064】

電極形状にした焼結体を用い、熔融塩浴はCaCl₂、またはCaCl₂にNaCl、MgCl₂、またはCaF₂などを加えたものとし、黒鉛電極を陽極、電解電位を3.0Vとして10時間の電解をおこなった。電解後、電極形状を観察し、金属Tiの分析から生成効率、平均生成速度を求めた。これらの結果を合わせて表4に示す。

【0065】

【表4】

表 4

| 試験番号 | 焼結体 No. | 熔融塩浴 組成(質量%) | | | | 電解条件 | | チタン生成 | | ※ 電極 状況 | 備考 |
|------|------------|-------------------|------|-------------------|------------------|------------|------------------------------|-------------|----------------------------------|---------------|------|
| | | CaCl ₂ | NaCl | MgCl ₂ | CaF ₂ | 浴温 (°C) | 電流密度 (A/cm ²) | 生成効率 (%) | 平均速度 (kg/[h m ²]) | | |
| | | | | | | | | | | | |
| B01 | * 17 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.50 | 5 | 0.14 | × | 比較例 |
| B02 | * 17 | 50 | 20 | 20 | 0 | 900 | 0.80 | 1 | 0.04 | × | 〃 |
| B03 | 18 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.50 | 85 | 2.30 | ○ | 本発明例 |
| B04 | 18 | 50 | 20 | 20 | 0 | 850 | 0.50 | 85 | 2.30 | ○ | 〃 |
| B05 | 18 | 40 | 30 | 30 | 10 | 850 | 0.50 | 85 | 2.30 | ○ | 〃 |
| B06 | 19 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.50 | 80 | 2.16 | ○ | 〃 |
| B07 | 20 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.20 | 75 | 0.81 | ○ | 〃 |
| B08 | * 21 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.10 | 5 | 0.03 | ○ | 比較例 |
| B09 | * 22 | 50 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.50 | 5 | 0.14 | × | 〃 |
| B10 | * 22 | 40 | 20 | 20 | 0 | 980 | 0.50 | 7 | 0.19 | × | 〃 |
| B11 | * 22 | 100 | 30 | 30 | 10 | 700 | 0.50 | 2 | 0.05 | × | 〃 |
| B12 | 23 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.80 | 75 | 3.25 | ○ | 本発明例 |
| B13 | 24 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.50 | 85 | 2.30 | ○ | 〃 |
| B14 | 25 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 1.50 | 70 | 5.68 | ○ | 〃 |
| B15 | 26 | 100 | 0 | 0 | 0 | 900 | 0.80 | 75 | 3.25 | ○ | 〃 |
| B16 | 27 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.50 | 75 | 2.08 | ○ | 〃 |
| B17 | 28 | 100 | 0 | 0 | 0 | 850 | 0.50 | 70 | 1.89 | ○ | 〃 |

* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。
※ 電極状況評価 ○：原形状維持 ×：崩壊発生

【0066】

表4の結果から明らかなように、亜酸化チタンを添加し硬さを高くした場合も、本発明にて規定する気孔率、比表面積および細孔分布を有する多孔質焼結体は、生成効率および平均生成速度がすぐれ、電極崩壊を起こすことなく十分な還元が可能な電解用素材であることがわかる。

【0067】

【発明の効果】

本発明の酸化チタンによる多孔質焼結体は、電解質を熔融塩とする電解により酸化チタンを還元して金属チタンとする方法において、効率よく金属チタンを得ることができる電解用原料である。熔融塩を用いる電解方法は、酸化チタンから直接金属チタンを得ることのできる、従来より低コストにて金属チタンを得る可能性のある方法として注目されているが、本発明を適用することにより、その実現を大きく推進させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

熔融塩電解法による金属チタンの製造装置を模式的に示した図である。

【図2】

素材により構成された陰極の構造を説明する図である。

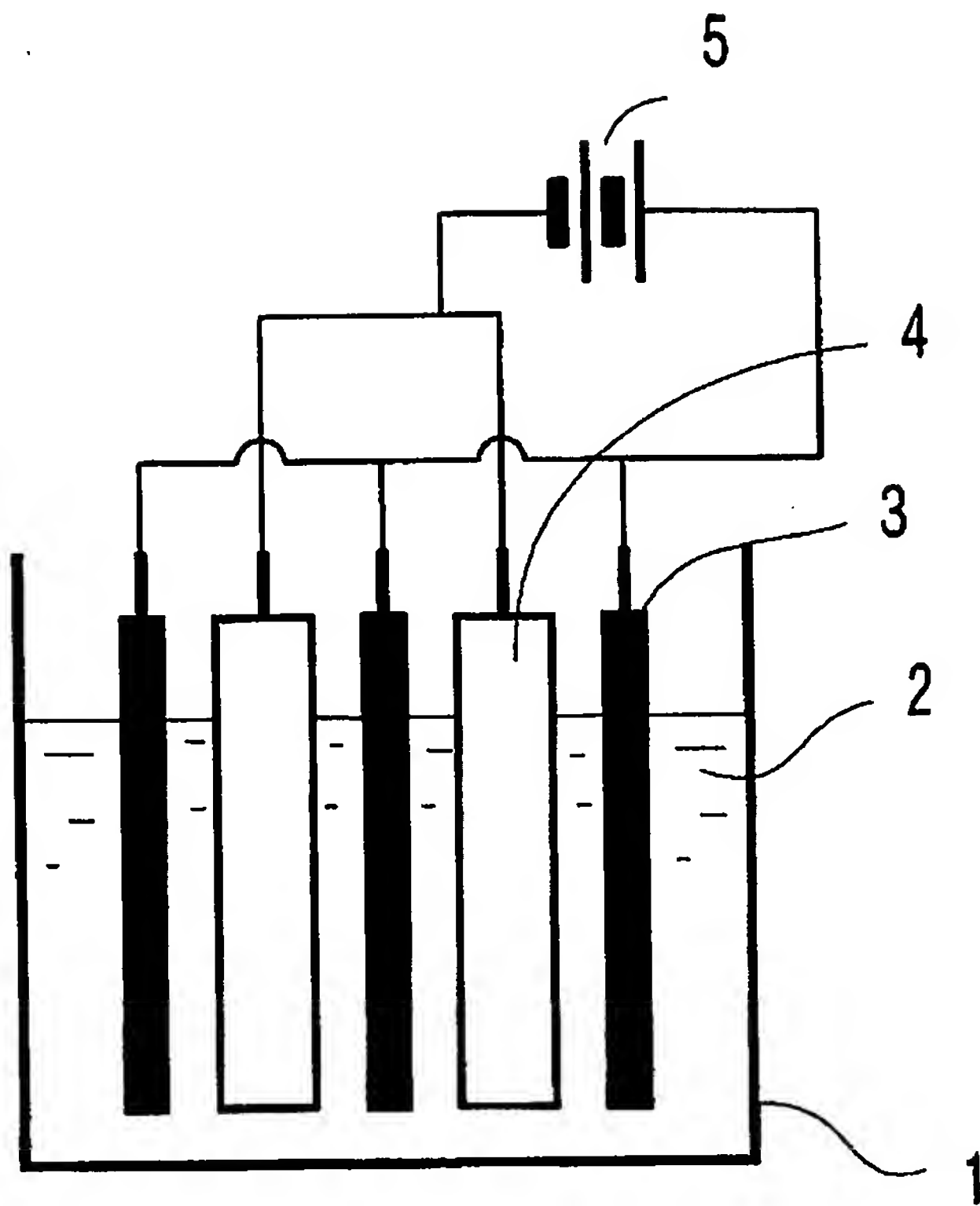
【符号の説明】

- 1、 熔融塩浴の容器
- 2、 熔融塩
- 3、 陽極
- 4、 陰極
- 5、 電源
- 6、 導電体
- 7、 素材小塊保持のための籠
- 8、 多孔質焼結体の小塊
- 9、 多孔質焼結体

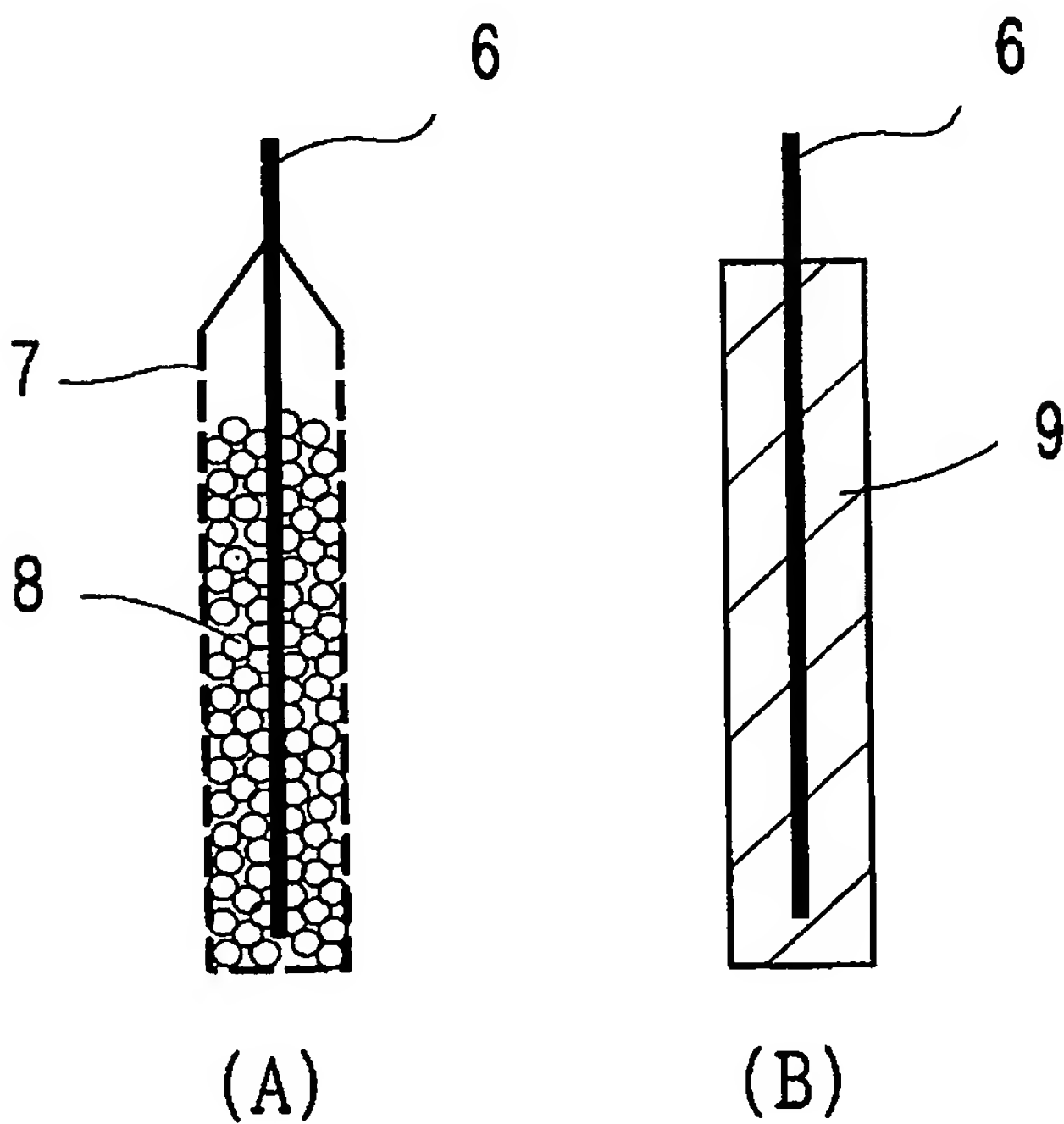
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解直接還元による金属チタン製造方法の原材料に用いる、金属チタン生成効率を高くできる酸化チタン多孔質焼結体およびその製造方法の提供。

【解決手段】 気孔率が10～65%、比表面積が $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、かつ径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上である酸化チタン多孔質焼結体と、さらに硬さが60HV以上である上記の多孔質焼結体、および粒径が $0.2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を用い、 $9.8 \sim 78.5 \text{ MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形し、 $1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ で0.5～10時間の焼成をおこなうか、あるいは上記酸化チタン粉末にさらに0.1～40%の亜酸化チタンを添加し、 $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ で0.5～10時間の焼成をおこなう酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 0 1 8 3 0 2 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 1 2 9 7 4 8 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 森吉 美智枝 7 5 7 7 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 2 月 2 4 日 |

< 認定情報・付加情報 >

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 1月28日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 1 8 3 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 6 4 9 4 4]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更新月日 | 2 0 0 2 年 1 月 1 8 日 |
| [変更新理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 |
| 氏 名 | 住友チタニウム株式会社 |